

На правах рукописи



ТРЕТЬЯКОВ Михаил Юрьевич

**ВЫСОКОТОЧНАЯ РЕЗОНАТОРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ
В МИЛЛИМЕТРОВОМ И СУБМИЛЛИМЕТРОВОМ
ДИАПАЗОНАХ ДЛИН ВОЛН**

01.04.03 – радиофизика

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Нижний Новгород – 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук», г. Нижний Новгород.

Научный консультант:

Крупнов Андрей Федорович
доктор физико-математических наук, профессор,
Институт прикладной физики РАН
главный научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Иванов Сергей Викторович
доктор физико-математических наук,
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
старший научный сотрудник

Сурин Леонид Аркадьевич
доктор физико-математических наук,
Институт спектроскопии РАН
ведущий научный сотрудник

Троицкий Аркадий Всеволодович
доктор физико-математических наук,
Научно-исследовательский радиофизический институт
ведущий научный сотрудник

Ведущая организация:

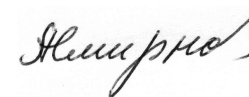
Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН

Защита состоится "23" октября 2017 г. в 15 часов на заседании специализированного ученого совета Д 002.069.02 в Институте прикладной физики РАН (603950, г. Нижний Новгород, ул. Ульянова, д. 46).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института прикладной физики РАН.

Автореферат разослан "4" сентября 2017 г.

И.о. ученого секретаря диссертационного совета
доктор физико-математических наук,
профессор



А.И. Смирнов

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ

Почему атмосфера

Атмосфера Земли является одним из ключевых факторов, обеспечивающих существование нашего привычного мира. Атмосфера не только дает нам необходимые для жизни кислород и влагу и защищает все живое от жесткого космического излучения, она работает как парниковая пленка, поднимая среднюю температуру Земли более чем на 30 °С. Атмосфера уравнивает два основных механизма, определяющих среднюю температуру Земли, — это нагрев солнечным излучением, с одной стороны, и потеря энергии на испускание собственного излучения и соответствующее остывание — с другой. Этот процесс называют радиационным балансом планеты. Климат на Земле непосредственно зависит от факторов, влияющих на радиационный баланс. Самыми главными из них являются излучение Солнца и состав атмосферы. В меньшей степени влияют океаны, поверхность, ее растительный, ледниковый и снеговой покров и многое другое. Причем влияют не только сами эти факторы, но и процессы взаимодействия между ними.

Внимание автора настоящей работы обращено к атмосфере, и в частности к тому, как ее основные газообразные составляющие поглощают электромагнитное излучение, влияя на радиационный баланс. Отметим, что интерес к вопросам распространения излучения в атмосфере имеет также большое практическое значение. Он неразрывно связан с развитием систем радиосвязи, радиолокации, дистанционного зондирования и с предсказанием погоды.

Для создания модели распространения излучения в атмосфере нужно знать, как взаимодействует излучение интересующего диапазона длин электромагнитных волн с атмосферой, т. е. с входящими в ее состав газами. Это взаимодействие, а точнее спектр, являющиеся характеристикой взаимодействия малоинтенсивного излучения с газом в зависимости от частоты, и является основным предметом изучения молекулярной газовой спектроскопии.

Что может спектроскопия

Спектроскопия представляет собой совокупность теоретических и экспериментальных методов, позволяющих охарактеризовать спектры индивидуальных молекул и их ансамблей, т. е. газов и их смесей, в которых проявляется специфика теплового движения молекул и эффекты межмолекулярных

взаимодействий. Наша атмосфера состоит преимущественно из двух газов — азота и кислорода, но в ней присутствуют молекулы всех веществ, которые могут существовать в газообразной фазе в земных условиях. Несмотря на незначительную концентрацию, многие из них, участвуя в физических и химических атмосферных процессах, оказывают существенное влияние на глобальный радиационный баланс.

Наиболее характерным в этом отношении примером является молекула воды H_2O . Составляя менее 1 % массы атмосферы, водяной пар является самым главным среди атмосферных газов поглотителем излучения. Сильное непосредственное влияние на радиационный баланс также оказывают CO_2 , O_3 , CH_4 , N_2O и многие другие, хотя доля даже самых распространенных из этих молекул в атмосфере составляет несколько сотых долей процента.

Чтобы контролировать все это атмосферное многообразие и правильно учитывать, как оно поглощает излучение, распространяющееся в атмосфере, создают базы спектроскопических данных, содержащие детальную информацию, необходимую для моделирования спектров молекул. Наиболее известными являются находящиеся в свободном доступе международные базы HITRAN (High-resolution TRANsmission molecular absorption database) и GEISA (Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques = Management and Study of Atmospheric Spectroscopic Information).

К настоящему времени уже накоплено огромное количество спектроскопической информации, и она постоянно уточняется и дополняется. Например, база HITRAN-2008 содержала немногим более 1 млн. спектральных линий атмосферных газов, в версии HITRAN-2012 можно найти данные о более 7,5 млн. линий, принадлежащих 47 различным молекулам в 120 различных изотопических комбинациях, а в версии HITRAN-2016 только для молекулы метана (CH_4) насчитывается около 10 млрд. линий. Это позволяет реализовать многие в недавнем прошлом казавшиеся фантастическими проекты по глобальному мониторингу атмосферы и подстилающей поверхности планеты с искусственных спутников. Развивая достигнутые успехи и используя самое совершенное в техническом отношении оборудование, человечество ставит еще более грандиозные задачи, решение которых требует и новых, и более точных спектроскопических данных.

Несмотря на большие достижения последних лет в области прямых численных расчетов молекулярных спектров на современных суперкомпьютерах, решающее значение по-прежнему имеют высокоточные экспериментальные исследования поглощения излучения атмосферными газами и их смесями в хорошо контролируемых лабораторных условиях. При этом эксперимент нужен не только для того, чтобы оценить качество известных ранее или новых расчетных данных, но и для того, чтобы разобраться в физических механизмах, влияющих на величину поглощения и лежащих в основах моделей распространения.

Почему нужна высокая точность

Как от моделей, так и от заложенных в них спектроскопических данных, используемых для расчетов, связанных с радиационным балансом, и с решением задач дистанционного зондирования, требуется высокая точность, так как результатом таких расчетов является интегральное поглощение на очень длинных трассах с очень разными условиями распространения излучения. При расчетах приходится учитывать очень много факторов, влияющих на величину поглощения. По мере удаления от поверхности меняются все основные параметры — температура, давление, концентрации газов, даже без учета турбулентных движений воздуха. Поэтому самые небольшие ошибки в спектроскопических параметрах или неточности моделей распространения приводят к значительным неопределенностям в интерпретации результатов расчетов.

Почему миллиметры и субмиллиметры

Несмотря на то что миллиметровые и субмиллиметровые волны, даже вместе взятые, составляют лишь малую часть диапазона электромагнитного излучения, взаимодействующего с атмосферой, именно этому диапазону волн посвящена настоящая работа. И тому есть несколько оснований.

В миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах атмосфера намного более прозрачна для излучения, чем в инфракрасном и видимом диапазонах, особенно в условиях тумана, дыма, пыли и прочих подобных факторов. Отчасти это связано с много большей длиной волны излучения по сравнению с характерными размерами летучих частичек, что делает рассеяние на них пренебрежимо малым.

В этот диапазон попадают линии вращательных спектров всех легких малоатомных молекул, обладающих магнитным или электрическим дипольным моментом. Такая универсальность делает его весьма привлекательным для количественного молекулярного анализа, являющегося основой дистанционного зондирования атмосферы Земли и других планет. Именно поэтому число инструментов наземного, бортового и спутникового базирования, используемых для мониторинга миллиметровый и субмиллиметровый диапазоны, растет с каждым годом.

Рассматриваемый диапазон представляет интерес и активно осваивается традиционными методами радиолокации и радиометрии. Чем выше рабочая частота радиометров (меньше длина волны), тем выше его пространственная разрешающая способность, а также меньше размеры и вес инструмента. Ни одна крупная спутниковая миссия по дистанционному зондированию Земли не обходится без приборов, работающих в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн.

Следует упомянуть и активно развивающееся в последнее время «теравидение» — получение изображений с помощью излучения терагерцового диа-

пазона частот. А это те же самые субмиллиметровые волны, которые для освещения или просвечивания объекта должны пройти через атмосферу.

И наконец, еще одним основанием выбора диапазона является то, что большинство физических механизмов, определяющих характерные черты спектров газов и газовых смесей, являются общими для всех диапазонов, а микроволновые методы исследований, давшие начало молекулярной спектроскопии высокого и сверхвысокого разрешения и являющиеся основой высокоточной миллиметровой и субмиллиметровой спектроскопии, по-прежнему обеспечивают более высокое качество данных при меньших затратах, чем исследования в других областях спектра электромагнитного излучения.

Почему резонатор

Чем большее расстояние проходит излучение, взаимодействуя с веществом, тем более слабое взаимодействие может почувствовать спектрометр, поэтому длина взаимодействия и связанная с ней чувствительность к поглощению излучения являются одними из основных параметров, характеризующих инструмент. Преимуществом резонатора по сравнению с обычной газовой ячейкой является возможность получения очень большой длины взаимодействия. Отражаясь то от одного, то от другого зеркала, излучение многократно проходит расстояние между ними. В хорошо сделанном настольном резонаторе излучение может пройти несколько сотен метров. Такая длина взаимодействия для обычных газовых ячеек теоретически возможна, но в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах практически не реализуема, в основном из-за невозможности создать узкий нерасходящийся луч.

Значительную длину взаимодействия можно организовать в открытой атмосфере в полевых условиях, но непреодолимой трудностью для точных измерений оказываются непрерывно и неконтролируемым образом меняющиеся по естественным для таких условий причинам параметры объекта исследований.

Еще одним преимуществом резонаторного спектрометра является то, что в нем для измерения величины поглощения не нужно знать длину резонатора, потому что в условиях резонанса между зеркалами резонатора укладывается целое число полуволн излучения, и, следовательно, длина взаимодействия излучения с газом может быть выражена в единицах частоты, на которой проводится измерение. В спектрометрах всех других типов длина взаимодействия входит как сомножитель в измеряемое поглощение. Геометрическая длина ячейки может быть точно измерена, но длина взаимодействия может значительно (и всегда в большую сторону) отличаться от нее как из-за неизвестной пространственной диаграммы излучения, так и из-за наличия неизбежных паразитных отражений, отправляющих часть мощности излучения обратно в газовую ячейку. Неопределенность длины приводит к неопределенности в измеряемом поглощении.

И наконец, основным преимуществом резонаторного спектрометра является возможность исследования широких молекулярных линий (например, уширенных давлением линий атмосферных газов) и нерезонансного, т. е. медленно изменяющегося с частотой, поглощения. Эта особенность тоже связана с более регулярной картиной поля в резонаторе по сравнению с газовыми ячейками других типов. С наибольшей очевидностью эта особенность проявляется в традиционных микроволновых видеоспектрометрах, в которых излучение просвечивает исследуемый газ и поступает на приемник, регистрирующий мощность излучения. Молекулярные линии наблюдаются при этом как провалы в зависимости мощности от частоты. Во всех реальных источниках излучения его мощность зависит от частоты. Эта зависимость усугубляется интерференционной картиной излучения источника с неизбежными паразитными отражениями от приемника, окон газовой ячейки и других элементов спектрометра. Отличить широкую молекулярную линию от сравнимых по ширине интерференционных провалов довольно сложно. Частотный период амплитудно-частотной зависимости мощности излучения в спектрометре получается тем меньше, чем больше длина ячейки. Возникает противоречие: для высокой чувствительности спектрометра должна быть большая длина взаимодействия, а для возможности исследования широких линий длина должна быть маленькая. Чувствительность всегда имеет приоритет. Поэтому традиционные спектрометры миллиметрового и субмиллиметрового диапазонов ограничиваются исследованием узких линий, которые проявляются в самых верхних слоях атмосферы при очень низких давлениях. При этом «за кадром» исследований оказываются многие влияющие на вид спектров газов физические механизмы. Одним из них является столкновительная связь молекулярных линий (еще называемая спектральным обменом, интерференцией или смешением линий). Она проявляется в том, что некоторые спектры, состоящие из близко расположенных молекулярных линий, не могут быть представлены в виде суммы отдельных составляющих. Эффект проявляется только при больших давлениях, когда контуры линий сильно перекрываются друг другом. Другой пример — молекулярные спектры, возникающие в результате столкновений молекул между собой. При этом может возникать кратковременная поляризация даже у неполярных молекул, в результате чего они начинают поглощать излучение. Могут образовываться короткоживущие молекулярные пары. И в том и другом случае короткое время, за которое происходит процесс, приводит к очень широким спектральным особенностям. В миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах их можно исследовать только с помощью резонаторных спектрометров.

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Целью диссертационной работы является достижение рекордной точности при получении лабораторной спектроскопической информации об осо-

бенностях атмосферного поглощения, включая резонансные молекулярные линии и континуум, в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн. Для достижения цели, прежде всего, необходимо разработать соответствующую экспериментальную технику и методы исследования. Для правильной интерпретации результатов измерений необходимо достичь глубокого понимания физических процессов, влияющих на поглощение излучения газами в равновесных термодинамических условиях. Целью и актуальностью темы обусловлены следующие задачи, решаемые в диссертационной работе:

- Поиск эффективного способа модуляции и синхронного накопления полезного сигнала, который позволяет реализовать на практике потенциальное преимущество резонаторной спектроскопии в чувствительности по сравнению с другими спектроскопическими методами.
- Минимизация влияния аппаратных эффектов на результаты измерений поглощения, включающих нестабильность электрических параметров установки, нестабильность термодинамических параметров исследуемого газа, а так же нестабильность состава газовой смеси, связанную с процессами адсорбции и десорбции молекул на элементах спектрометра.
- Классификация механизмов поглощения излучения реальными газами в заданных термодинамических условиях, включающая: (а) выделение наиболее существенных поглощающих объектов, (б) анализ эффектов, оказывающих влияние на вид спектра поглощения выделенных объектов.
- Анализ связи коэффициентов вириального уравнения состояния с количеством соответствующих поглощающих объектов в реальных газах.
- Построение физически обоснованных моделей поглощения излучения реальными газами с учетом эффектов межмолекулярного взаимодействия.
- Получение достоверной экспериментальной информации о спектрах поглощения основных атмосферных газов и их смесей и извлечение из них количественных спектроскопических параметров, необходимых для построения моделей распространения излучения в атмосфере.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

В диссертационной работе развито новое научное направление — широкодиапазонная микроволновая резонаторная спектроскопия атмосферных газов. В рамках этого направления:

- Впервые реализован режим быстрого цифрового сканирования частоты источника излучения мм-субмм диапазона длин волн в режиме фазовой автоподстройки частоты без фазовых скачков при переключениях, что позволило (а) регистрировать резонансный отклик за время много меньшее, чем характерные времена процессов (температурный дрейф, тряска, сетевые наводки и т. д.), приводящих к искажению его формы и ухудшающих точность определения его параметров, и (б) эффективно осуществлять цифровое накопление полезного сигнала.

- Достигнута рекордная чувствительность резонаторного спектрометра, примерно на порядок превосходящая чувствительность лучших мировых аналогов.
- Впервые реализована уникальная возможность получения непрерывных записей молекулярных спектров при давлениях газов вплоть до атмосферного методом резонаторной спектроскопии в диапазоне от 40 до 500 ГГц (6 поддиапазонов).
- В результате анализа широкодиапазонных записей спектров основных атмосферных газов и их смесей получены достоверные и наиболее точные к настоящему времени значения спектроскопических констант основных диагностических атмосферных линий и нерезонансного поглощения в мм-субмм диапазоне длин волн.
- Впервые экспериментально продемонстрировано изменение формы диагностической линии вблизи 118 ГГц, связанное с эффектом столкновительной связи линий тонкой структуры молекулярного кислорода.
- В форме профиля поглощения 60-ГГц полосы атмосферного кислорода впервые выявлены спектральные проявления эффекта столкновительной связи второго порядка по давлению. Определены количественные параметры эффекта и создана соответствующая модель атмосферного поглощения для спектроскопических приложений.
- Впервые экспериментально зарегистрированы вращательно-разрешенные спектры димера воды (H_2O)₂ при типичных для земной атмосферы температурах и подтверждена гипотеза, что именно димерами обусловлена значительная часть квадратичной по влажности составляющей континуального атмосферного поглощения.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

- Быстрое цифровое сканирование частоты источника излучения мм-субмм диапазона длин волн в режиме фазовой автоподстройки частоты без фазовых скачков при переключениях, позволяет (а) регистрировать резонансный отклик за время много меньшее, чем характерные времена процессов (температурный дрейф, тряска, сетевые наводки и т. д.), приводящих к искажению его формы и ухудшающих точность определения его параметров, (б) эффективно осуществлять цифровое накопление полезного сигнала.
- Комплекс мер, включающих, быстрое цифровое фазонепрерывное сканирование частоты излучения, экспериментальное определение аппаратной функции методом заполнения резонатора непоглощающим газом и термостабилизацию всех элементов СВЧ тракта резонаторного спектрометра обеспечивает чувствительность к изменению коэффициента поглощения газов не менее $4 \times 10^{-9} \text{ см}^{-1}$.

- Модуль двух открытых резонаторов Фабри-Перо с одинаковым распределением поля, но отличающихся по длине ровно в два раза позволяет практически полностью исключить влияние адсорбции молекул воды элементами резонаторного спектрометра на результаты измерения поглощения во влажных газах.
- Применение широкодиапазонных ламп обратной волны и измерение поглощения на частотах собственных мод резонатора Фабри-Перо с фиксированной длиной позволяет получать непрерывные записи молекулярных спектров при давлениях газов вплоть до атмосферного в мм-субмм диапазоне длин волн (экспериментально реализован диапазон от 40 до 500 ГГц, состоящий из 6 поддиапазонов, соответствующих диапазонам ЛОВ).
- Анализ получаемых с помощью резонаторного спектрометра широкодиапазонных записей спектров основных атмосферных газов и их смесей с применением адекватных моделей поглощения позволяет определять значения спектроскопических констант основных диагностических линий и нерезонансного поглощения в мм-субмм диапазоне длин волн с наивысшей в настоящее время точностью.
- Анализ высокочувствительных записей спектра поглощения чистого кислорода и воздуха вблизи диагностической линии 118.75 ГГц, дает возможность экспериментально продемонстрировать изменение ее формы, связанное с эффектом столкновительной связи линий тонкой структуры молекулярного кислорода и определить значение константы, характеризующей эффект в первом порядке разложения по давлению.
- Высокочувствительные записи профиля поглощения 60-ГГц полосы атмосферного кислорода позволяют выявить спектральные проявления эффекта столкновительной связи, как минимум первого и второго порядка по давлению. Их анализ дает возможность определить количественные параметры эффекта и создать соответствующую модель атмосферного поглощения для спектроскопических приложений.
- Гипотеза об определяющем вкладе димеров воды (H_2O)₂ в формирование квадратичной по влажности составляющей атмосферного континуума экспериментально подтверждается анализом широкодиапазонных высокочувствительных спектров водяного пара при типичных для земной атмосферы температурах в диапазоне от 110 до 260 ГГц, в которых проявляются вращательно-разрешенные спектры димера в хорошем согласии с результатами расчетов из первых принципов.

НАУЧНАЯ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ

В части исследования резонансных линий с точки зрения фундаментальной спектроскопии наиболее ценным представляется экспериментальное подтверждение справедливости теоретических расчетов формы широких атмосферных линий. Полученные данные являются первым прямым эксперимен-

тальным подтверждением того, что форма Ван Флека — Вайскопфа более адекватна для описания профиля изолированных линий, чем форма Лоренца или Гросса, и что форма линии Розенкранца подходит для описания профиля столкновительно-связанных линий тонкой структуры молекулы O_2 . Именно эти две формы линий используются в подавляющем большинстве моделей поглощения излучения атмосферой.

Вторым по значимости, но, по-видимому, первым по востребованности, является высокоточное исследование столкновительной связи линий тонкой структуры атмосферного кислорода, позволившее получить количественные параметры эффекта, используемые в настоящее время во всех моделях распространения мм-субмм излучения.

Ценным для спектроскопических приложений результатом работы является уточнение параметров столкновительного уширения и сдвига диагностических линий, измеренных при низких давлениях. Анализ известных к настоящему времени данных показывает, что статистическая точность измерений, выполнявшихся с помощью спектрометров, работающих при низких давлениях во многих случаях оказывалась даже больше, чем получалось в данной работе с применением резонаторного спектрометра, однако доверие к этим данным (и особенно в случае очень небольших для атмосферных линий линейных по давлению сдвигов частоты) многократно выше, если они поддержаны совпадением в пределах статистической погрешности с данными резонаторной спектроскопии. Именно это согласие, достигнутое в рамках данной работы, привело к введению в широко используемую в мире модель распространения излучения MPM (Millimeter-wave Propagation Model) сдвига частоты диагностических линий давлением, считавшегося до этого пренебрежимо малым эффектом.

Следующим вкладом работы в исследования резонансных линий является экспериментальная проверка интенсивностей диагностических линий. Никакие другие методы не могут сравниться с резонаторной спектроскопией по точности измерения этого параметра линий, что связано с независимостью измеряемого коэффициента поглощения от длины резонатора. По результатам экспертной оценки создателей специализированной базы спектроскопических данных для атмосферных приложений HITRAN неопределенность интенсивностей мм-субмм линий молекулы H_2O составляет в настоящее время 5—10 %, а кислорода — 10—20 %. Косвенные оценки, основанные на анализе широкодиапазонных колебательно-вращательных спектров, и высокоточные измерения отдельных линий в ИК диапазоне, дают основание полагать, что на самом деле точность современных расчетов примерно на порядок выше. Тем не менее только совпадение результатов расчетов интенсивностей линий с данными прямых измерений резонаторным методом дает уверенность, что погрешность моделирования диагностических линий, связанная с использованием расчетных интенсивностей линий, вряд ли превысит 1 %.

Уточнение физической природы связанного с влажностью континуума является одной из главных и давно поставленных проблем в молекулярной спектроскопии. В области исследования континуума ценность результатов работы для практических приложений состоит в определении наиболее точных и надежных в настоящее время значений эмпирических коэффициентов связанного с влажностью атмосферного континуума в мм диапазоне длин волн. Для фундаментальной спектроскопии особую ценность представляет экспериментальное подтверждение активно дискутирующейся в течение более полувека гипотезы о существенной роли димеров водяного пара в формировании атмосферного континуума, что помогло вплотную приблизиться не только к полному пониманию его природы, но и к количественной оценке его основных составляющих, что необходимо для построения физически обоснованной модели континуума для атмосферных приложений.

ДОСТОВЕРНОСТЬ

Достоверность полученных результатов подтверждается сравнениями (в тех случаях, когда это сравнение возможно) с аналогичными результатами других исследований, отличающихся в экспериментальной части методикой измерения, диапазоном рабочих давлений, а иногда даже принципом действия измерительного инструмента и спектральным диапазоном, а в теоретической части — методами расчетов и используемыми приближениями. Значения констант основных диагностических атмосферных линий водяного пара и кислорода в диапазоне частот до 500 ГГц, а так же эмпирические параметры континуального атмосферного поглощения, полученные в рамках данной работы, критически оценены путем сравнения со всеми наиболее известными к настоящему времени данными.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ

Основные результаты исследований, представленные в диссертации, докладывались на следующих научных конференциях: The Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy (Объединенная Европа, 2005, 2007, 2013 и 2015); The International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (Объединенная Европа, 2002, 2014 и 2016); The International Symposium on High Resolution Molecular Spectroscopy (HighRus, Томск, 2003, 2006, 2009, 2012 и 2015); The International Crimean Conference "Microwave and telecommunication technology" (CriMiCo, Севастополь, 2005 и 2007); XXIII съезд по спектроскопии (Звенигород, 2005); The Joint 30-th International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 13-th International Conference on Terahertz Electronics (Williamsburg, USA, 2005); 16-я Международная крымская конференция "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии" (Севастополь, 2006); Всероссийская конференция "Развитие системы мониторинга состава атмосферы" (Москва, 2007); The International Kharkov Symposium on Physics

and Engineering of Microwaves, Millimeter and Submillimeter Waves (MSMW, Харьков, 2004, 2010 и 2013); The 43rd European Microwave Conference (Germany, 2013); XIX-й Международный симпозиум "Оптика атмосферы и океана. Физика атмосферы" (Барнаул, 2013); Всероссийская конференция "Распространение Радиоволн" (РРВ, Ростов-на-Дону, 2008 и 2014); Всероссийский семинар по радиофизике миллиметровых и субмиллиметровых волн (Н. Новгород, 2009 и 2013); 2-я Всероссийская микроволновая конференция (Москва, 2014); Joint workshop on uncertainties at 183 GHz. (France, 2015); The 13-th ASA Conference united with 14-th HITRAN Conference (France, 2016); а также на многих других российских и региональных конференциях, школах и семинарах.

Полученные результаты неоднократно рекомендовались в годичный отчет РАН и в 2012 году вошли в отчет, как наиболее интересные по направлению «Современные проблемы радиофизики». Благодаря получаемым результатам, развиваемое в диссертации научное направление практически непрерывно, в течение 10 последних лет поддерживается грантами РФФИ 05-02-17522-а (2005-2007); 09-05-00586-а (2009-2011); 12-05-00189-а (2012-2014); 15-05-04387а (2015-2017).

По теме диссертации опубликовано 40 статей в отечественных и зарубежных реферируемых научных журналах.

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА

При создании резонаторного спектрометра, являющегося основой данной работы, были использованы обширные многолетние наработки и опыт, накопленный в ИПФ РАН в нескольких научных областях, включающих, в частности, создание широкополосных систем фазовой автоподстройки частоты первичных источников излучения мм-субмм волн, создание высокочастотных широкодиапазонных открытых резонаторов Фабри-Перо для исследования диэлектрических свойств слабопоглощающих материалов, молекулярную газовую спектроскопию высокого разрешения, и другие. Работы по созданию спектрометра и разработке методик его применения для исследования атмосферных газов выполнялась при непосредственном творческом участии многих сотрудников ИПФ РАН, включая коллег и учеников автора. Тем не менее, автора диссертации можно назвать «рыцарем проекта» на всем протяжении работы от идеи создания прибора до проведения современных исследований, ответственным за все, от постановки конкретных задач до достижения конечного результата и стратегии развития. Начиная от первых пробных записей спектра лабораторной атмосферы в 1999 г. до недавнего обнаружения характерных особенностей в спектре континуума, связанных с димеризацией молекул воды и продолжающегося в настоящее время анализа проявлений тонких столкновительных эффектов в форме диагностических атмосферных линий, сфера личной ответственности автора включает: выбор объекта исследования,

обеспечение работоспособности установки, получение высокоточных первичных данных, их обработку и интерпретацию, организацию, при необходимости, сотрудничества с теоретиками мирового уровня, способными адекватно проанализировать получаемые данные, публикацию полученных результатов и их доведение до мирового научного сообщества.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ ДИССЕРТАЦИИ

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, приложений, списка основных публикаций автора по теме работы и списка цитируемой литературы. Работа (без приложений) содержит 248 страниц текста, включая 81 рисунок, 7 таблиц и список цитируемой литературы из 357 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Введение практически полностью повторяет предыдущие разделы автореферата. В нем обосновывается актуальность и значимость темы диссертационной работы, дается мотивация, как самого исследования, так и выбора спектрального диапазона и метода исследований. Приводится история развития резонаторной спектроскопии и краткая характеристика современного состояния исследований в этой области науки. Дается теоретическая и практическая значимость результатов, полученных в работе. Перечисляются цели и задачи исследования, новизна полученных результатов и положения, выносимые на защиту. Характеризуется апробация результатов. Указывается личный вклад автора в работу. Приводится структура и объем работы.

Первая глава формирует подход к физически обоснованному моделированию поглощения излучения атмосферными газами. Приводятся основные понятия и краткие сведения из области молекулярной спектроскопии и газовой динамики, необходимые для построения моделей распространения излучения. В первых двух разделах главы вводятся основные термины и понятия, используемые в данной работе. Рассматриваются механизмы внутримолекулярной динамики, определяющие положения и интенсивности молекулярных линий. Разбираются процессы, определяющие форму профиля резонансных линий (соответствующих небольшим отстройкам частоты от центра) в условиях естественного, радиационного, доплеровского и столкновительного уширения, включая слабо проявляющиеся в спектрах «тонкие эффекты» интерференции или столкновительной связи линий, зависимости релаксации состояний молекул от скорости движения, измерение вектора скорости молекулы при упругих столкновениях и др. Приводятся соответствующие модели профиля линий, характеризуется физический смысл входящих в них параметров и анализируется необходимая для моделей атмосферного поглощения зависимость параметров линий от температуры газа. Разбираются особенности моделирования формы линии поглощения в газовых смесях при атмосферных давлениях и особенности широкодиапазонного моделирования

спектров, при котором неизбежно приходится учитывать проявление нарушения ударного приближения, используемого при выводе классических форм резонансных линий. Анализируется неопределенность поведения средних и дальних крыльев резонансных линий. На примере простейшей модели демонстрируется, что учет конечности времени соударения приводит к суперлоренцеву поведению дальних крыльев линии, а квазипериодичность взаимодействия молекул во время соударений, связанная, например, с их вращением друг относительно друга, приводит к суперлоренцеву крылу. Обсуждение этих особенностей позволяет плавно перейти к третьему разделу главы, посвященному проблеме нерезонансного поглощения излучения газами, возникающей из невозможности объяснить экспериментально наблюдаемое поглощение, суммой всех резонансных линий. Раздел начинается с рассмотрения способов эмпирического описания континуума. Затем читатель подводится к мысли о том, что в любых реальных газах необходимо правильно и полноценно учитывать межмолекулярные взаимодействия и, в частности, имеющее наибольшее значение в обычных условиях, парное или бимолекулярное взаимодействие. Взаимодействие молекул приводит к тому, что в газе, кроме мономеров возникают новые поглощающие объекты — молекулы, находящиеся в двойных, тройных и т. д. состояниях. Приводятся методы оценки количества парных и тройных состояний молекул по коэффициентам вириального уравнения состояния газа. Рассматривается динамика соударений с образованием всевозможных парных состояний. Затем анализируются общие принципы моделирования спектров парных состояний молекул, включающих свободные пары и двойные молекулы в стабильных (связанных) и метастабильных (квазисвязанных) состояниях. В качестве конкретных примеров, рассматриваются парные состояния молекул, составляющих земную атмосферу и, в частности, молекул водяного пара, оказывающих доминирующее влияние на формирование наблюдаемого континуума. Обсуждаются особенности спектра димера воды в мм-субмм диапазоне длин волн в обычных условиях. Демонстрируется возможность использования известных результатов квантовохимических расчетов положений и интенсивностей резонансных линий димера для упрощенного полуэмпирического моделирования димерного поглощения в мм диапазоне, учитывающего проявление разрешенной вращательной структуры спектра.

Вторая глава посвящена резонаторному спектрометру, разработанному и созданному в рамках данной работы. Первые три раздела этой главы посвящены общим принципам построения резонаторного спектрометра. В первом приводится общий принцип действия спектрометра и выводится связь экспериментально измеряемых величин с коэффициентом поглощения исследуемого газа. Во втором подробно рассматриваются основные элементы спектрометра. Приводятся принципы разработки элементов. Формулируются требования, предъявляемые к параметрам элементов и их составляющим, выполнение которых необходимо для достижения желаемых высоких характе-

ристик спектрометра. В частности разбираются составляющие потерь мощности излучения в измерительном резонаторе и показывается пути их минимизации. Показывается, каким образом система фазовой автоподстройки частоты излучения (ФАПЧ) позволяет реализовать прецизионное управление частотой излучения с возможностью быстрого сканирования без фазовых скачков, которое необходимо для эффективного возбуждения резонатора и цифрового накопления его отклика. Анализируются особенности и принципы построения оптимального волноводного тракта спектрометра. В третьем разделе разбираются методики регистрации широкодиапазонных спектров. В четвертом разделе детально рассказывается, как именно устроен нижегородский резонаторный спектрометр. Его возможности сравниваются с лучшими известными мировыми аналогами, включающими спектрометр Университета штата Огайо, США, спектрометр Ганса Либе из Института телекоммуникационных наук, США и спектрометр Аньес Боэр из Университета г. Лилль, Франция. Сравнение позволяет наглядно продемонстрировать существенные преимущества нижегородского спектрометра по основным спектроскопическим параметрам — чувствительности по коэффициенту поглощения и по широте частотного диапазона (рис. 1).

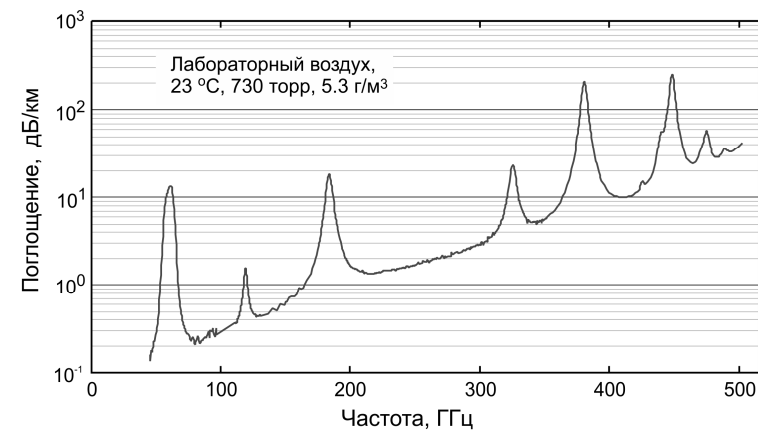


Рис. 1. Спектр поглощения атмосферного воздуха, полученный с помощью нижегородского резонаторного спектрометра

Представленная запись спектра поглощения воздуха при атмосферном давлении и комнатной температуре была получена с помощью нижегородского резонаторного спектрометра. Она является уникальной по ширине спектрального диапазона: длина волны излучения изменяется более чем в 10 раз. В спектре видны характерные линии, соответствующие поглощению излучения атмосферными газами и монотонно растущее с частотой нерезонансное поглощение. Спектр является комбинацией записей, сделанных в шести час-

тотных поддиапазонах спектрометра, и служит обзорной записью, демонстрирующей возможности спектрометра. В конце третьего раздела обсуждаются перспективы дальнейшего развития нижегородского спектрометра, направленные, в основном, на сокращение непроизводительных потерь времени при измерениях и на повышение чувствительности. Демонстрируется возможность существенного повышения быстродействия спектрометра за счет увеличения скорости сканирования частоты зондирующего излучения. Дается вывод рекурсивных соотношений, позволяющих учитывать систематические искажения отклика резонатора, возникающие при быстром сканировании. Обсуждается возможность повышения чувствительности спектрометра за счет уменьшения фазовых шумов возбуждающего резонатор излучения. Это может быть достигнуто, если в системе ФАПЧ в качестве опорного сигнала использовать компоненты гребенки терагерцовых частот, создаваемые с помощью высокостабильного фемтосекундного лазера.

В третьей главе приводятся результаты экспериментальных исследований спектральных особенностей атмосферного поглощения, выполненных с помощью нижегородского резонаторного спектрометра. Они охватывают исследования резонансных атмосферных линий (разд. 3.1) и нерезонансного поглощения (разд. 3.2). Представлены детальные исследования всех линий, видимых на рис. 1. Все они являются диагностическими атмосферными линиями и используются при дистанционном зондировании для определения влажности, температуры и давления воздуха. От точности, с которой известны параметры линий, зависит точность моделирования атмосферного поглощения и, следовательно, точность восстановления метеопараметров атмосферы. Исследованиям резонансных линий поглощения атмосферного водяного пара и кислорода посвящены разд. 3.1.1 и 3.1.2, соответственно. Вводные параграфы этих разделов позволяют познакомиться с отличительными особенностями этих спектров, которые необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных записей. Всех исследования линий, проводимые с помощью резонаторного спектрометра при атмосферном давлении, дополнялись измерениями при низких давлениях (от долей торр до нескольких торр) с помощью спектрометра с радиоакустическим детектированием поглощения (спектрометра РАД). Совпадение в пределах статистической погрешности результатов измерений параметров линий при использовании различных по принципу действия инструментов при давлениях, отличающихся почти на три порядка, характеризует высокую точность и надежность получаемых данных. Исследования резонансного спектра водяного пара включают в себя экспериментальную запись и анализ профиля поглощения в окрестности 183-, 325-, 380- и 448-ГГц линий в смесях водяного пара с основными атмосферными газами и сухим воздухом. Широкодиапазонные записи спектров, получающиеся с хорошим отношением сигнала к шуму (С/Ш), позволяли определять с высокой точностью параметры формы линий, включая интегральные интенсивности, коэффициенты столкновительного уширения и сдвига. Часть полу-

ченных параметров уточняла результаты предшествующих измерений, а часть была измерена впервые. Анализ спектров позволял судить об адекватности моделей формы линий. В частности, было продемонстрировано, что форма Ван Флека — Вайскопфа лучше соответствует широким атмосферным линиям водяного пара, чем форма Лоренца или Гросса. Резонансный спектр кислорода в рассматриваемой области включает 60-ГГц полосу, отдельную линию вблизи 118 ГГц и первый вращательный триплет в диапазоне 350—500 ГГц. Эти спектральные особенности исследовались с помощью нижегородского резонаторного спектрометра при атмосферном давлении и дополнялись измерениями параметров отдельных линий при низких давлениях с помощью РАД спектрометра. Измерения проводились в диапазоне атмосферных температур в чистом кислороде и сухом воздухе. Основной особенностью спектра тонкой структуры вращательных переходов O_2 , образующих 60-ГГц полосу и 118-ГГц линию, является проявление малоизученного эффекта столкновительной связи линий, влияющего на форму наблюдаемого спектра и существенно усложняющего его анализ. Исследования 60-ГГц полосы позволили в несколько раз повысить точность описания спектра в этой области (рис. 2) с помощью моделей, учитывающих эффект столкновительной связи линии на более высоком уровне по сравнению с предшествующими моделями. Исследования 118-ГГц линии кроме уточнения параметров столкновительного уширения, сдвига и интенсивности линии, позволили впервые экспериментально продемонстрировать соответствие формы столкновительно связанных линий тонкой структуры O_2 профилю Розенкранца и измерить величину соответствующего параметра формы. С помощью нижегородского резонаторного спектрометра удалось впервые получить непрерывную запись спектра в диапазоне первого вращательного триплета O_2 , позволившая уточнить параметры линий триплета, включая их интенсивности и коэффициенты столкновительного уширения.

Исследованию атмосферного континуума посвящен раздел 3.2. В водной части раздела обобщается теоретический подход к анализу спектров реальных газов, рассмотренный в первой главе работы, и формулируется метод анализа общего поглощения излучения реальными газами с учетом особенностей межмолекулярного взаимодействия. Коэффициент поглощения газа складывается по степеням плотности мономеров по аналогии с вириальным уравнением состояния. Члены разложения пропорциональные первой, второй, третьей и т. д. степеням плотности сопоставляются со спектрами одиночных молекул, молекулярных пар, троек и т. д., соответственно. Применение подхода позволяет избавиться от понятия континуум, как от эмпирически определяемой сущности в виде разности наблюдаемого общего и расчетного резонансного поглощения, и перейти к физически-обоснованному расчету общего поглощения. Раздел 3.2.1 посвящен проблемам экспериментального определения количественных характеристик атмосферного континуума в мм-субмм диапазоне волн.

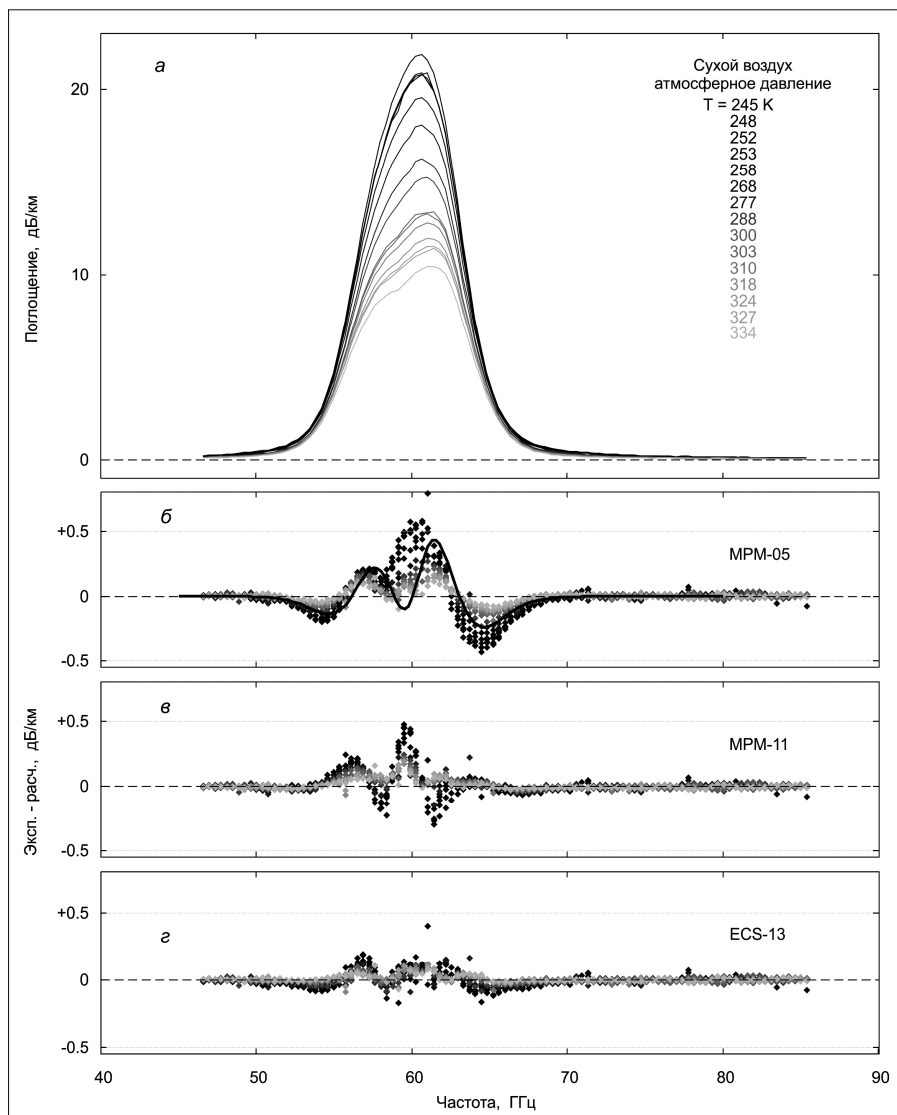


Рис. 2. Экспериментальные записи 60-ГГц полосы (а) и разности измеренного и рассчитанного по различным моделям поглощения (соответственно, модели, 1-го порядка, 2-го порядка и обобщенная модель) — б, в и г. Сплошная кривая на рис. б — вклад эффекта интерференции второго порядка, рассчитанный по MPM-11 для средних условий экспериментов.

Информация о связанном с атмосферной влажностью континууме, полученная с помощью нижегородского резонаторного спектрометра, анализируется в сравнении со всеми опубликованными в литературе данными, включая данные лабораторных, полевых на приземных трассах и радиометрических измерений. Демонстрируется невозможность непротиворечивой интерпретации данных радиометрических измерений в зенит в рамках существующих моделей распространения излучения в атмосфере. Анализируется точность, с которой в настоящее время известны коэффициенты «сухого» континуума. Показано, что корректный учет мономолекулярной составляющей спектра атмосферного кислорода, при анализе экспериментально наблюдаемого поглощения, позволяет лучше согласовать экспериментальные и расчетные данные. Раздел 3.2.2 посвящен экспериментальным исследованиям, позволившим делать выводы о природе атмосферного континуума. В первой части этого раздела разбираются особенности экспериментов по наблюдению спектрально-разрешенного вращательного спектра стабильного димера воды в чистом водяном паре (рис. 3) и во влажном воздухе в условиях близких к атмосферным и приводятся результаты анализа полученных спектров.

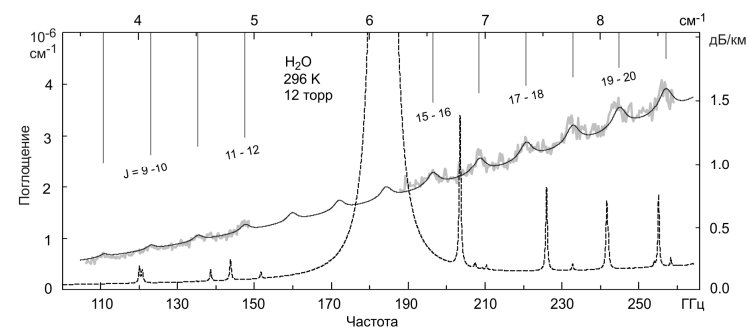


Рис. 3. Экспериментальные спектры димера в водяном паре (толстая серая линия) в диапазонах 105—150 и 190—260 ГГц. Гладкая линия — результат аппроксимации спектров упрощенной моделью. Пунктирная линия — спектр H₂O, вычтенный из общего поглощения. Вертикальные линии — положение вращательных переходов димера $J \rightarrow J + 1, K = 0$ E-типа.

Было продемонстрировано, что данные современных квантовохимических расчетов могут быть использованы для извлечения из наблюдаемых спектров константы равновесия димеров в водяном паре, энергии диссоциации водородной связи, среднего коэффициента уширения линий димера давлением водяного пара и воздуха, а так же для построения упрощенной полуэмпирической модели спектра димера для атмосферных приложений.

Вторая часть раздела 3.2.2 посвящена оценке возможного вклада средних и дальних крыльев резонансных линий мономера в экспериментально наблюдаемый континуум водяного пара. Приводятся результаты анализа широко-

диапазонов экспериментальных данных о континуальном поглощении водяного пара при комнатной температуре в спектральных областях, соответствующих чисто вращательной полосе и в полосах фундаментальных колебаний молекулы H_2O . Данные о континууме анализируются с учетом известной к настоящему времени информации о спектре димеров и о величине второго вириального коэффициента уравнения состояния водяного пара. Для всех анализируемых полос спектра показано, что димерное поглощение может объяснить лишь часть наблюдаемого континуума и что его оставшаяся часть может быть отнесена к особенностям поведения средних и дальних крыльев резонансных линий мономеров, возникающих в результате бимолекулярного столкновительного взаимодействия молекул.

В Заключение кратко сформулированы основные вклады работы в исследовании спектральных особенностей атмосферного поглощения в мм-субмм диапазонах длин волн:

1. В области исследования резонансных линий с точки зрения фундаментальной спектроскопии наиболее важным представляется прямое экспериментальное подтверждение справедливости теоретических расчетов формы широких атмосферных линий в частности формы Ван Флека — Вайскопфа для изолированных линий и формы Розенкранца для столкновительно-связанных линий тонкой структуры атмосферного кислорода. Эти две формы резонансных линий используются во всех современных моделях атмосферного поглощения.

2. Вторым по значимости, но, по-видимому, первым по востребованности, является результат высокоточного исследования столкновительной связи линий тонкой структуры атмосферного кислорода, которое позволило получить количественные параметры эффекта, используемые в настоящее время во всех моделях распространения мм-субмм излучения. Первые экспериментальные данные, позволившие определить коэффициенты связи первого порядка по давлению для всех линий тонкой структуры, были сделаны с помощью резонаторного спектрометра Ганса Либе в Институте телекоммуникационных наук, США. Применение нижегородского резонаторного спектрометра позволило уточнить эти данные, определить коэффициенты связи линий второго порядка по давлению, а также найти значения эмпирических коэффициентов связи линий для обобщенной модели ECS.

3. Третьим существенным вкладом является уточнение параметров столкновительного уширения и сдвига линий, измеренных при низких давлениях. Параметры всех атмосферных линий вплоть до частоты $\sim 0,5$ ТГц исследовались как с помощью резонаторных спектрометров, так и другими методами. Анализ результатов исследований, показывает, что точность измерений, выполнявшихся с помощью спектрометров, работающих при низких давлениях, во многих случаях оказывалась даже больше, чем с резонаторными спектрометрами, однако доверие к этим данным (и особенно в случае очень небольших для атмосферных линий линейных по давлению сдвигов

частоты) многократно выше, если они поддержаны совпадением в пределах статистической погрешности с данными резонаторной спектроскопии. Исследования параметров всех атмосферных линий, выполнявшиеся с помощью нижегородского резонаторного спектрометра, поддержаны одновременными исследованиями с применением спектрометра РАД. Во всех случаях эти два отличающиеся по физическому принципу метода давали результаты, совпадающие в пределах статистической погрешности измерений, что характеризует надежность и высокую точность полученных данных. Именно такое подтверждение проявления эффекта, продемонстрированное впервые при исследовании 183-ГГц линии, привело, в частности, к введению в модели распространения сдвига частоты диагностических линий давлением, считавшегося до этого пренебрежимо малым эффектом.

4. Четвертым вкладом является экспериментальная проверка интенсивностей линий. Никакие другие методы не могут сравниться с резонаторной спектроскопией по точности измерения этого параметра линий, что связано с независимостью измеряемого коэффициента поглощения от длины резонатора. По результатам экспертной оценки создателей специализированной базы спектроскопических данных HITRAN неопределенность интенсивностей мм-субмм линий молекулы H_2O составляет в настоящее время 5—10 %, а кислорода — 10—20 %. Косвенные оценки, основанные на анализе широкодиапазонных колебательно-вращательных спектров, и высокоточные измерения отдельных линий в ИК-диапазоне, дают основание полагать, что на самом деле точность современных расчетов примерно на порядок выше. Тем не менее только совпадение результатов расчетов интенсивностей линий с данными прямых измерений резонаторным методом дает уверенность, что погрешность моделирования диагностических линий, связанная с использованием расчетных интенсивностей линий, вряд ли превысит 1 %. Интенсивность линии водяного пара вблизи 183 ГГц, измеренная с помощью нижегородского резонаторного спектрометра, отличается от результатов современных расчетов менее чем на 1 %.

5. Уточнение физической природы связанного с влажностью континуума является одной из главных и давно поставленных проблем в молекулярной спектроскопии. В области исследования континуума в мм-субмм диапазонах длин волн резонаторная спектроскопия находится практически вне конкуренции. Применение других методов исследований лишь подтверждало и дополняло полученную информацию. С помощью резонаторной спектроскопии были изучены зависимости величины континуума от частоты, давления и температуры, что позволило определить значения всех эмпирических коэффициентов, необходимых для моделирования континуума в задачах распространения излучения. Наиболее точные и надежные в настоящее время значения эмпирических коэффициентов связанного с влажностью атмосферного континуума в мм диапазоне длин волн определены с помощью нижегородского резонаторного спектрометра. Исследования континуума водяного пара

с применением именно этого инструмента позволили подтвердить активно дискутирующуюся в течение более полувека гипотезу о существенной роли димеров водяного пара в формировании атмосферного континуума и помогли вплотную приблизиться не только к полному пониманию его природы, но и к количественной оценке его основных составляющих.

В **Приложениях** вынесена информация вспомогательного характера, позволяющая более глубоко познакомиться с некоторыми материалами, представленными в первой и второй главах работы. В приложении 1.1 приводится доказательство эквивалентности усреднения темпа столкновительной релаксации энергетических состояний молекул-поглотителей по относительным и абсолютным скоростям поступательного движения, которое необходимо для моделирования проявления «эффекта ветра» в профиле резонансных линий. В приложении 1.2 дается вывод аналитических формул, связывающих коэффициенты вириального уравнения состояния газа с константами равновесия димеров и тримеров и исключенным объемом. В приложении 1.3 показывается, как делается эмпирическая параметризация второго и третьего вириальных коэффициентов уравнения состояния водяного пара на основе экспериментально известных зависимостей давления от плотности. В приложении 1.4 приводится оценка исключенного объема водяного пара. Приложение 2.1 посвящено деталям разработки проходных гармонических смесителей мм диапазона длин волн для системы ФАПЧ резонаторного спектрометра. В приложении 2.2 дан вывод аналитических выражений, необходимых для моделирования отклика резонатора при быстром цифровом сканировании частоты возбуждающего излучения, учитывающих инерционность резонатора и запаздывание сигнала в принимающих цепях.

Список основных публикаций автора по теме диссертации

1. Krupnov A. F., Tretyakov M. Yu., Parshin V. V., Shanin V. N., Kirillov M. I. Precision resonator microwave spectroscopy in millimeter and submillimeter range // Int. J. Infrared Millim. Waves. 1999. Vol. 20, iss. 10. P. 1731-1737.
2. Krupnov A. F., Tretyakov M. Yu., Parshin V. V., Shanin V. N., Myasnikova S. E. Modern millimeterwave resonator spectroscopy of broad lines // J. Mol. Spectrosc. 2000. Vol. 202. P. 107-115.
3. Tretyakov M. Yu., Parshin V. V., Shanin V. N., Myasnikova S. E., Koshelev M. A., Krupnov A. F. Real atmosphere laboratory measurement of the 118-GHz oxygen line: shape, shift, and broadening of the line // J. Mol. Spectrosc. 2001. Vol. 208, № 1. P. 110-112.
4. Tretyakov M. Yu., Parshin V. V., Koshelev M. A., Shanin V. N., Myasnikova S. E., Krupnov A. F. Studies of 183 GHz water line: broadening and shifting by air, N₂ and O₂ and integral intensity measurements // J. Mol. Spectrosc. 2003. Vol. 218. P. 239-245.

5. Шанин В. Н., Доровских В. В., Третьяков М. Ю., Паршин В. В., Шкаев А. П. Автоматизированный резонаторный спектрометр миллиметрового диапазона для исследования малого поглощения в газах // Приборы и техника эксперимента. 2003. Т. 6. С. 79-85.

6. Tretyakov M. Yu., Golubiatnikov G. Yu., Parshin V. V., Koshelev M. A., Myasnikova S. E., Krupnov A. F., Rosenkranz P. W. Experimental study of line mixing coefficient for 118.75 oxygen line // J. Mol. Spectrosc. 2004. Vol. 223. P. 31-38.

7. Tretyakov M. Yu., Koshelev M. A., Dorovskikh V. V., Makarov D. S., Rosenkranz P. W. 60-GHz oxygen band: precise broadening and central frequencies of fine structure lines, absolute absorption profile at atmospheric pressure, revision of mixing coefficients // J. Mol. Spectrosc. 2005. Vol. 231. P. 1-14.

8. Овсянников П. И., Третьяков М. Ю. Определение потерь в резонаторе Фабри-Перо по форме его отклика при быстром сканировании частоты возбуждающего излучения // Радиотехника и электроника. 2005. Т. 50, № 12. С. 1-9.

9. Tretyakov M. Yu., Parshin V. V., Koshelev M. A., Shkaev A. P., Krupnov A. F. Extension of the range of resonator scanning spectrometer into submillimeter band and some perspectives of its further developments // J. Mol. Spectrosc. 2006. Vol. 238. P. 91-97.

10. Третьяков М. Ю., Кошелев М. А., Коваль И. А., Паршин В. В., Дрягин Ю. А., Кукин Л. М., Федосеев Л. И. Континуальное поглощение в смеси водяного пара с азотом в диапазоне 100-210 ГГц // Оптика атмосферы и океана. 2007. Т. 20, № 2. С. 101-105.

11. Belov S. P., Demkin V. M., Zobov N. F., Karyakin E. N., Krupnov A. F., Kozin I. N., Polyansky O. L., Tretyakov M. Yu. Microwave study of the submillimeter spectrum of the H₂O-HF dimer // J. Mol. Spectrosc. 2007. Vol. 241. P. 124-135.

12. Koshelev M. A., Tretyakov M. Yu., Golubiatnikov G. Yu., Parshin V. V., Markov V. N., Koval I. A. Broadening and shifting of the 321-, 325- and 380-GHz lines of water vapor by the pressure of atmospheric gases // J. Mol. Spectrosc. 2007. Vol. 241. P. 101-108.

13. Tretyakov M. Yu., Tretyakova S. E., Fedorenko E. F. Transmission-type harmonic mixers of mm-wave range / M. Yu. Tretyakov // Int. J. Infrared Millim. Waves. 2007. Vol. 28. P. 839-847.

14. Tretyakov M. Yu., Koshelev M. A., Koval I. A., Parshin V. V., Kukin L. M., Fedoseev L. I., Dryagin Yu. A., Andriyanov A. F. Temperature dependence of pressure broadening of 1⁻ oxygen line at 118.75 GHz // J. Mol. Spectrosc. 2007. Vol. 241. P. 109-111.

15. Третьяков М. Ю., Кошелев М. А., Макаров Д. С., Тонков М. В. Прецизионные измерения столкновительных параметров спектральных линий с помощью спектрометра с радиоакустическим детектированием поглощения в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах // Приборы и техника эксперимента. 2008. Т. 51, № 1. С. 87-98.

16. Makarov D. S., Koval I. A., Koshelev M. A., Parshin V. V., Tretyakov M. Yu. Collisional parameters of the 118 GHz oxygen line: temperature dependence // J. Mol. Spectrosc. 2008. Vol. 252. P. 242-243.
17. Паршин В. В., Третьяков М. Ю., Кошелев М. А., Серов Е. А. Аппаратурный комплекс и результаты прецизионных исследований распространения мм- и субмм волн в конденсированных средах и атмосфере // Изв. вузов. Радиофизика. 2009. Т. 52, № 8. С. 583-594.
18. Krupnov A. F., Tretyakov M. Yu., Leforestier C. Possibilities of observation of discrete spectrum of water dimer at equilibrium in millimeter-wave band // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2009. Vol. 110. P. 427-434.
19. Tretyakov M. Yu., Krupnov A. F., Koshelev M. A., Makarov D. S., Serov E. A., Parshin V. V. Resonator spectrometer for precise broadband investigations of atmospheric absorption in discrete lines and water vapor related continuum in millimeter wave range // Rev. Sci. Instrum. 2009. Vol. 80, № 9. Art. 093106.
20. Третьяков М. Ю., Шкаев А. П., Киселев А. М., Бодров С. Б., Андрианов А. В., Макаров Д. С. Стабилизация частоты излучения первичного источника субтерагерцового диапазона частотной гребенкой фемтосекундного лазера // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91, № 5. С. 240-243.
21. Третьяков М. Ю., Серов Е. А., Одинцова Т. А. Равновесное термодинамическое состояние водяного пара и столкновительное взаимодействие молекул // Изв. вузов. Радиофизика. 2011. Т. 54, № 10. С. 778-796.
22. Koshelev M. A., Serov E. A., Parshin V. V., Tretyakov M. Yu. Millimeter wave continuum absorption in moist nitrogen at temperatures 261–328 K // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2011. Vol. 112. P. 2704-2712.
23. Makarov D. S. Tretyakov M. Yu., Rosenkranz P. W. 60-GHz oxygen band: precise experimental profiles and extended absorption modeling in a wide temperature range // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2011. Vol. 112. P. 1420-1428.
24. Koshelev M. A., Tretyakov M. Yu., Rohart F., Bouanich J.-P. Speed dependence of collisional relaxation in ground vibrational state of OCS : Rotational behavior // J. Chem. Phys. 2012. Vol. 136. Art. 124316.
25. Krupnov A. F., Tretyakov M. Yu., Belov S. P., Golubiatnikov G. Yu., Parshin V. V., Koshelev M. A., Makarov D. S., Serov E. A. Accurate broadband rotational BWO-based spectroscopy // J. Mol. Spectrosc. 2012. Vol. 280. P. 110-118.
26. Паршин В. В., Серов Е. А., Бубнов Г. М., Вдовин В. Ф., Кошелев М. А., Третьяков М. Ю. Криогенный резонаторный комплекс // Изв. вузов. Радиофизика. 2013. Т. 56, № 8/9. С. 614-621.
27. Tretyakov M. Yu., Koshelev M. A., Vilkov I. N., Parshin V. V., Serov E. A. Resonator spectroscopy of the atmosphere in the 350–500 GHz range // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. Vol. 114. P. 109-121.
28. Makarov D. S., Tretyakov M. Yu., Boulet C. Line mixing in the 60-GHz atmospheric oxygen band : Comparison of the MPM and ECS model // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. Vol. 124. P. 1-10.
29. Tretyakov M. Yu., Serov E. A., Koshelev M. A., Parshin V. V., Krupnov A. F. Observation of the rotationally resolved spectrum of the water dimer at room temperature // Phys. Rev. Letters. 2013. Vol. 110. Art. 093001.
30. Odintsova T. A., Tretyakov M. Yu. Evidence of true bound and metastable dimers and trimers presence in high temperature water vapor spectra // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2013. Vol. 20. P. 134-137.
31. Parshin V. V., Tretyakov M. Yu., Koshelev M. A., Serov E. A. Modern resonator spectroscopy at submillimeter wavelengths // IEEE Sensors Journal. 2013. Vol. 13, № 1. P. 18-23.
32. Odintsova T. A., Tretyakov M. Yu., Krupnov A. F., Leforestier C. The water dimer millimeter-wave spectrum at ambient conditions : A simple model for practical purposes // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2014. Vol. 140. P. 75-80.
33. Serov E. A., Koshelev M. A., Odintsova T. A., Parshin V. V., Tretyakov M. Yu. Rotationally resolved water dimer spectra in atmospheric air and pure water vapour in the 188–258 GHz range // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. Vol. 16. P. 26221.
34. Третьяков М. Ю., Кошелев М. А., Серов Е. А., Паршин В. В., Одинцова Т. А., Бубнов Г. М. Димер воды и атмосферный континуум // УФН. 2014. Т. 184, № 11. С. 1199-1215.
35. Третьяков М. Ю., Сыроев А. А., Одинцова Т. А., Кюберис А. А. Столкновительно-индуцированный дипольный момент и континуальное поглощение мм-субмм-волн в водяном паре // Изв. вузов. Радиофизика. 2015. Т. 58, № 4. С. 287-303.
36. Koshelev M. A., Vilkov I. N., Tretyakov M. Yu. Pressure broadening of oxygen fine structure lines by water // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2015. Vol. 154. P. 24-27.
37. Koshelev M. A., Vilkov I. N., Tretyakov M. Yu. Collisional broadening of oxygen fine structure lines : The impact of temperature // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2016. Vol. 169. P. 91-95.
38. Tretyakov M. Y. Spectroscopy underlying microwave remote sensing of atmospheric water vapor // J. Mol. Spectrosc. 2016. Vol. 328. P. 7-26.
39. Odintsova T.A., Tretyakov M Yu., Pirali O., Roy P. Water vapor continuum in the range of rotational spectrum of H₂O molecule: new experimental data and their comparative analysis // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. Vol. 187. P. 116.
40. Serov E. A., Odintsova T.A., Tretyakov M. Yu., Semenov V.E. On the origin of the water vapor continuum absorption within rotational and fundamental vibrational bands // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 2017. Vol. 193. P. 1-12.
41. Третьяков М. Ю. Высокоточная резонаторная спектроскопия атмосферных газов в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах длин волн // Нижний Новгород : ИПФ РАН, 2016. 320 с. ISBN 978-5-8048-0117-6.

Оглавление диссертации

ВВЕДЕНИЕ	7
Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ АТМОСФЕРНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ	24
1.1. Коэффициент поглощения	24
1.2. Резонансные линии	25
1.2.1. Диаграмма спектра	25
Вращение молекул	25
Колебания в молекулах	27
1.2.2. Форма молекулярных спектральных линий	29
Радиационное уширение	31
Доплеровское уширение	31
Столкновительное уширение	32
Совместное действие механизмов уширения	33
Форма линии за рамками приближения Фойгта	34
Зависимость столкновительной релаксации от скорости	34
Упругие столкновения, изменяющие направление движения	34
Столкновительная связь молекулярных линий	36
1.2.3. Параметры резонансных линий в газовых смесях	36
1.2.4. Температурные зависимости столкновительных параметров	37
1.2.5. Особенности формы широких атмосферных линий	38
1.2.6. Особенности широкодиапазонного моделирования спектров	39
1.3. Нерезонансное поглощение	44
1.3.1. Эмпирическое описание континуума	45
1.3.2. Бимолекулярное поглощение как результат столкновительного взаимодействия	45
Что происходит при соударениях молекул	46
Вириальное уравнение состояния газа и димеризация молекул	47
Столкновительное взаимодействие молекул в газовых смесях	49
Нужно ли учитывать тройные молекулы	50
1.3.3. Принципы моделирования спектра бимолекулярного поглощения	51
Поглощение, связанное со свободными парами молекул	51
Поглощение стабильными димерами	52
Димер воды и его спектр	52

Гетеродимеры	58
Поглощение, связанное с метастабильными димерами	59
Глава 2. РЕЗОНАТОРНЫЙ СПЕКТРОМЕТР	62
2.1. Принцип действия	62
2.2. Основные элементы резонаторного спектрометра	64
2.2.1. Измерительный резонатор	64
Потери на отражение	65
Потери на связь	66
Дифракционные потери	68
2.2.2. Источник возбуждающего резонатор излучения	69
Фазовая автоподстройка частоты	70
Супергетеродинное детектирование биений	70
Сканирование частоты	71
Сканирование без фазовых скачков	72
2.2.3. Волноводный тракт	74
2.2.4. Смесители-умножители для систем ФАПЧ	76
2.2.5. Система регистрации отклика резонатора и определения его параметров	79
Детектирование отклика резонатора	79
Анализ формы сигнала отклика резонатора	80
2.3. Как регистрировать спектр газа	83
2.4. Пример реализации резонаторного спектрометра	90
2.4.1. Особенности построения	90
2.4.2. ФАПЧ лампы обратной волны	91
2.4.3. Волноводный тракт	93
2.4.4. Возможности спектрометра в сравнении с аналогами	95
FASSST-спектрометр	96
Спектрометр Ганса Либе	102
Лилльский спектрометр	104
2.4.5. Перспективы развития	106
Сокращение потерь времени при переключениях частоты излучения	107
Повышение скорости сканирования	108
Повышение чистоты спектра излучения	111
Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ АТМОСФЕРНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ	114

3.1. Атмосферные линии.....	115
3.1.1. Спектр водяного пара.....	115
Экспериментальные исследования.....	117
183-ГГц линия.....	117
325-ГГц линия.....	123
380-ГГц и 448-ГГц линии.....	125
Сравнение с другими методами.....	128
3.1.2. Спектр кислорода.....	139
Экспериментальные исследования.....	143
60-ГГц полоса.....	143
118-ГГц линия.....	156
Первый вращательный триплет.....	166
3.2. Атмосферный континуум.....	170
3.2.1. Количественные характеристики континуума.....	173
Континуум, связанный с влажностью.....	173
«Сухой» континуум.....	182
3.2.2. Природа континуума.....	188
Спектральные проявления стабильных димеров воды.....	188
Вклад дальних крыльев резонансных линий.....	200
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	213
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	216
<i>Приложение 1</i>	216
1.1. Усреднение темпа столкновительной релаксации по относительным и абсолютным скоростям молекул-поглотителей....	216
1.2. Связь коэффициентов вириального уравнения состояния газа с константами равновесия K_2 , K_3 и b_0	217
1.3. Эмпирическая параметризация второго и третьего вириальных коэффициентов уравнения состояния водяного пара на основе известных термодинамических данных.....	219
1.4. Оценка исключенного объема водяного пара.....	221
<i>Приложение 2</i>	222
2.1. Проходной гармонический смеситель миллиметрового диапазона	225
2.2. Отклик резонатора при быстром цифровом сканировании частоты	229
ЛИТЕРАТУРА.....	235
Список основных публикаций автора по теме диссертации.....	265

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ТРЕТЬЯКОВ Михаил Юрьевич

**ВЫСОКОТОЧНАЯ РЕЗОНАТОРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
АТМОСФЕРНЫХ ГАЗОВ
В МИЛЛИМЕТРОВOM И СУБМИЛЛИМЕТРОВOM
ДИАПАЗОНАХ ДЛИН ВОЛН**

Автореферат

Подписано к печати 22.06.2017 г.
Формат $60 \times 90^{1/16}$. Усл. печ. л. 2,0.
Тираж 120 экз. Заказ № 53(2017).

Отпечатано на ризографе в типографии Института прикладной физики РАН,
603950, г. Н. Новгород, ул. Ульянова, 46